Über die Eigenschaften der vergütbaren Palladium-Silber-Gold-Legierung „Alba" auf Grund metallographischer Untersuchungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Zahnheilkunde
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Hellmuth Haase

aus Oppeln O/S

Tag der mündlichen Prüfung: 12. März 1937

Buchdruckerei Max Döres, Erlangen, Rückertstraße 1

1937

1937/87

Dekan: Geheimrat Univ.-Prof. Dr. Fr. Jamin

Referent: Univ.-Prof. Dr. med. Chr. Greve

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einteilung.

A. Einleitung

B. Allgemeiner Teil

C. Besonderer Teil

I. Palladium

II. „Alba“ Legierungen

III. Beschreibung der Versuche

D. Zusammenfassung

E. Schrifttum

A. Einleitung.

Jeder Praktiker, der am Gelingen des gigantischen Vierjahresplanes zu seinem Teil mitarbeiten will, muß auf die Verarbeitung von Gold in seiner Praxis verzichten. Der Verzicht wird ihm leicht gemacht. In überreichem Maße haben in den letzten Jahren die Hersteller von Metallen für zahnärztliche Zwecke Verbesserungen ihrer Fabrikate vorgenommen. Anscheinend aber geben die Ersatzmetalle Veranlassung zu Beanstandungen und Klagen. Man braucht ja nur einmal in der Fachpresse nachzulesen, was alles z. B. über das Problem „Goldersatz" von Wissenschaftlern, Herstellern und Praktikern geschrieben wird.

Als Ersatz für Goldlegierungen kommen Edelmetallegierungen = alle Spargolde oder Unedelmetallegierungen = Stähle in Frage. Man verlangt von einem Metall für zahnärztliche Zwecke leichte Verarbeitbarkeit, hohe Vergütbarkeit, Verwendbarkeit als Gußlegierung, elastische Eigenschaften und vor allem auch Mundbeständigkeit. Ein Metall, das diesen Anforderungen genügt, kann als vollwertig angesehen werden. Restlos nicht ersetzbar wird Gold sein, wenn bei einem großen Elastizitätsbereich feinste elastische Kräfte wirken sollen. Rostfreie Stähle zeigen unbedingte Mundbeständigkeit und haben hohe elastische Fähigkeiten. Für den Praktiker, der seine Metallarbeiten im eigenen Labor mit manueller Vielfertigkeit selbst arbeitet, sind sie schwerer zu verarbeiten. Den Stählen fehlt die Vergütbarkeit der Edelmetalllegierungen. Sie sind auch nicht ohne weiteres als Gußlegierung zu verwenden.

B. Allgemeiner Teil.

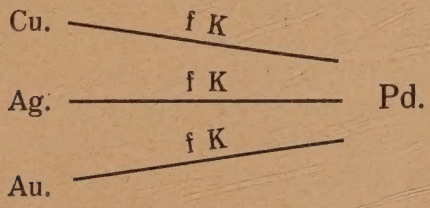
In der vorliegenden Arbeit habe ich mir die Aufgabe gestellt, eine von einer bekannten deutschen Platinschmelze zusammengesetzte „weiße Edelmetallegierung“ auf ihre Verwendbarkeit als Goldersatz in dem eingangs erwähnten Sinne zu prüfen.

Weiße Edelmetallegierungen werden vom Praktiker schon seit einer Zeit verwendet, als noch nicht von Gold- und Devisenknappheit die Rede war. Ihnen haftet also nicht von vorneherein der Beigeschmack eines Ersatzes im Sinne von minderwertigem Metall an. Sie sind ja auch kein „Ersatz“-Metall sondern vollwertige neue „Edelmetall“-Legierungen, dazu bestimmt, ebenso wie das Gold für Zahnersatzarbeiten verwendet zu werden. Gold und Silber haben lediglich deswegen eine größere Verbreitung, weil sie zeitlich früher in der Zahntechnik verwendet wurden und dadurch allgemein besser bekannt sind. Ihrer Zusammensetzung nach handelt es sich bei den weißen Edelmetallegierungen um Palladium-Silber- oder Gold-Palladium-Silber-Legierungen. Eine solche Legierung enthält gewöhnlich 20—30 % Palladium und ungefähr 2—15 % Gold. Schon früher wußte man, daß man Silber durch einen Zusatz von 20—30 % Palladium zu einem Werkstoff machen kann, der nicht korrodiert und sich nicht verfärbt, sich besser polieren läßt und höheren Glanz zeigt. Weiter fand man, daß Goldlegierungen durch einen Zusatz von Platin und Palladium härter, fester, weniger brüchig und was besonders wichtig ist, gußfähiger und elastischer werden. Metallurgische Untersuchungen bestätigen, daß Gold-Gußlegierungen mit einem Zusatz von 3 % Palladium

bessere Mischkristallbildung zeigen als solche ohne Palladium. Ganz besonders deutlich tritt diese Erscheinung bei den Palladium-Silber-Gold-Legierungen hervor. Diese zeigen nach dem Guß eine tadellose Reihe von Mischkristallbildungen.

Jedes reine Metall zeigt in seiner Struktur Kristalle. Die Kristalle werden durch Kohäsion zum Metallverband verbunden, sie bilden sich wenn Metall aus dem flüssigen Zustand in den festen übergeht.

Bestimmte Kristallpaare bilden aus dem geschmolzenen Metall oder aus einer Lösung anstatt getrennter Kristalle einen gemeinsamen festen Körper, den sogenannten Mischkristall. Mischkristalle in jedem Mengenverhältnis werden nur von chemisch ähnlichen Substanzen gebildet. Silber, Gold und Palladium zeigen lückenlos isomorphe Reihen.



f = Mischbarkeit in flüssigem Zustand
K = lückenlose Reihe

(Tammann, S. 237
Ruer, Zeitschrift für anorganische Chemie, S. 51, 223, 315, 391)

Wenn zwei Metalle in flüssigem Zustande sich mischen, in kristallisiertem aber nicht, dann zeigt sich, daß der Schmelzpunkt des einzelnen Metalles durch Zusatz des anderen erniedrigt wird, ein Zustand, den

wir Eutektikum nennen. Ein Eutektikum schmilzt also eher als jedes Metall, aus dem es zusammengesetzt ist. Betrachtet man Schliffbilder von Legierungen im Mikroskop, so kann man, sofern es sich um ein Eutektikum handelt, eine Streifung erkennen. Schichten des Stoffes A und Schichten des Stoffes B (deren Schmelzpunkt verschieden ist) wechseln in Streifen ab. Es hat sich also eine Zone von reinen A-Kristallen, dann eine Zone von reinen B-Kristallen usw. abgeschieden.

A A A A A A
B B B B B B
A A A A A A
B B B B B B
A A A A A A
B B B B B B

Der Grund hierfür ist folgender: Es kommt zuerst zur Ausscheidung von reinen Kristallen der Komponente A. Die Komponente B wird dadurch konzentrierter und scheidet ihrerseits Kristalle ab, bis wieder die Komponente A höher konzentriert ist. So wechselt die Streifung ab bis die gesamte Schmelze sich auskristallisiert hat.

Durch Wärmezufuhr und durch Wärmeabgabe werden Aggregats-Zustands-Veränderungen hervorgerufen, die für die Beurteilung der Edelmetalle und ihrer Legierungen wichtig sind. Erhitzt man feste Legierungen immer mehr, so kommt man schließlich zu einem bestimmten Punkt, bei dem eine Temperatursteigerung nicht mehr eintritt. Alle zugeführte Wärme wird verbraucht um den festen Zustand in den flüssigen überzuführen. Beginn und Vollendung des Einschmelzens erfolgen bei reinem Metall bei dem gleichen Wärmegrad, bei den Legierungen wird ein Teil

der zugeführten Wärme zur Schmelze benötigt, der andere Teil dient zur Wärmesteigerung bis der flüssige Aggregatszustand erreicht ist. Erkaltet eine geschmolzene Legierung, so kommt es an verschiedenen Stellen der Schmelze zur Bildung fester Kerne, an welche sich Kristalle anlagern. Schmelzpunkt = liquidus ist die Temperatur, bei der die Kernbildung zuerst erfolgt. Der Körper zeigt in diesem Augenblick zwei Zustände, einen festen und einen flüssigen und diese halten sich das Gleichgewicht. Der fest werdende Teil der Schmelze gibt Wärme ab, diese hindert die fortschreitende Abkühlung und verlangsamt sie. Bei sinkender Temperatur bilden sich neue Kristalle; diese geben ihrerseits wieder Wärme ab, verlangsamen die Abkühlung noch mehr und führen zur weiteren Bildung von Kristallen. Ist die ganze Schmelze fest geworden, so haben wir den Erstarrungspunkt = solidus erreicht. Eine Verbindung von einem Metall von höherem Schmelzpunkt mit einem Metall von niedrigerem Schmelzpunkt führt zur Erhöhung des Schmelzpunktes des leichter flüssigen Metalles. Bei reinem Metall dagegen fallen Schmelz- und Erstarrungspunkt zusammen. Betrachten wir die für weiße Edelmetallegierungen wichtigen Zustandsdiagramme, so finden wir, daß zwischen liquidus- und solidus-Kurve ein Kristallisations-Intervall oder die Schmelzbahn liegt, d. h. wir finden innerhalb der Schmelzbahn feste Kristalle und flüssige Schmelze im Gleichgewicht.

Wir sehen aus den Zustands-Diagrammen, daß bei langsamer Abkühlung aus der Schmelze Au oder Ag oder Cu in die palladiumreicheren Kristalle hineinwandern kann und diese Fähigkeit nennen wir Diffusion. Unterhalb der solidus-Linie bilden sich keine Kristalle mehr, während sich der Kristallisationsausgleich durch Diffusion fortsetzt, und diese Tatsache

machen wir uns in der Praxis zu Nutze und homogenisieren nachträglich inhomogene Güsse. Wir bringen bearbeitete Stücke durch Wärmezufuhr bis kurz unter der solidus-Temperatur zum Glühen, lassen die nun nicht mehr zu steigernde Temperatur eine längere Zeit ($^1/_4$ bis $1^1/_2$ Stunde) einwirken und geben dem Metall durch diese Temperung ein homogenes Gefüge.

In einem inhomogenen Gußstück stehen palladiumreichere und palladiumärmere Teile eng beieinander und können mit dem sauer oder alkalisch reagierenden Speichel als Elektrolyten Lokalelemente bilden, die eine Verfärbung bezw. Korrosion zur Folge haben. Der weniger widerstandsfähige palladiumärmere Teil löst sich dabei und bildet auf dem palladiumreicheren Teil einen Niederschlag. Dieser Niederschlag von Ag ist eine Schicht von Schwefelverbindungen. Er entsteht durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff, der ja immer auftritt, wenn Speisereste sich zersetzen. Der Patient kommt dann zu uns und beschwert sich über die Verfärbung. Inhomogene Gußstücke werden wir stets erhalten wenn wir das Gußstück nicht langsam in seiner Form erkalten lassen, sondern es in kaltem Wasser fast glühend ablöschen, wie man es oft tut, weil man nachsehen will, ob der Guß gelungen ist. Eine solche abgelöschte Legierung zeigt heterogene Struktur und man kann sicher sein, daß Verfärbung oder Korrosions-Erscheinungen sich zeigen. Schuld ist dann nicht die Legierung, sondern die falsche Behandlung.

Je nachdem, ob man ein Gußstück schneller oder langsamer seinen Kristallisations-Intervall durchlaufen läßt, findet man bei mikroskopischer Betrachtung grobes oder feinkörniges Gefüge. Feinere Kristalle finden wir, wenn sich viele Kerne bilden und diese

langsam wachsen, grobe, wenn wenige Kerne auftreten und die einzelnen Kristalle schnell wachsen. Ich wiederhole: Die Zeit, während der die Schmelze erstarrt, bedingt die durchschnittliche Größe der Kristalle. Der Praktiker verlangt Metalle von feinem Korn, weil die Summe der Kristallflächen hier viel größer ist als bei grobem Korn; weiter verzahnt sich feines Korn viel intensiver und die mechanischen Festigkeitseigenschaften der Legierungen steigern sich im umgekehrten Verhältnis zur Kristallgröße. Da die Gußstücke in den Korngrenzen reißen, so wird die Bruchgefahr bei feinkörnigen Legierungen viel geringer sein als bei grobkörnigen. Hinzu kommt, daß Verunreinigungen sich als Zwischenschicht zwischen die Körner legen und daß bei grobkörnigem Material diese Schicht von Verunreinigungen dicker ist und eher zum Bruch führt. Bei unseren Einbettungsmethoden hängt die Korngröße vom Erhitzungsgrad der Schmelze und der Gußform ab. Wir können also die Struktur des Gußobjektes selbst bestimmen, indem wir Gußgut und Muffel verschieden erhitzen; aber dieser Vorgang ist begrenzt. Wir dürfen nicht zu kalt und auch nicht zu heiß gießen, sonst treten Lunker auf. In oberflächlichen Mikrolunkern setzt sich Säure fest und Speisereste; auch kann man die Oberfläche nicht glatt polieren. Lunker entstehen durch Schwindung, durch Einschluß von Gasen, durch Oxydation oder durch schlechte Einbettmasse. Ein Guß erstarrt zunächst an den Wandungen seiner Form, der Kern ist noch flüssig. Die Kontraktion der erstarrenden Masse kann zur Bildung eines Hohlraumes in der Mitte führen. Diesen Vorgang bezeichnen wir als Schwindung. Verläuft eine Schwindung nicht gleichmäßig, so wird die Festigkeit des Gusses durch die auftretende Spannung beeinträchtigt. Der Praktiker schleudert seinen Guß und hebt dadurch die

Schwindung auf. Unterstützt wird das Verfahren durch die Anlegung von „verlorenen Köpfen“, die einen Vorrat an flüssiger Schmelze darstellen. Nicht genügend erhitzte Schmelze oder schlecht vorgewärmte Muffel führt zur Bildung von Mikrolunkern. Bei überhitzter Schmelze oder zu stark vorgewärmter Muffel kommt es zu Randblasen. Gase oder mitgerissene Luft, die durch die Einbettungsmasse nicht entweichen können, führen zu Gasblasen = große Poren, durch die das Gußstück in der Festigkeit leidet. Man setzt der Legierung ein Reinigungsmittel in Gestalt eines minder edlen Metalles zu, das zum Sauerstoff eine stärkere Verwandtschaft hat als das zu reinigende Metall. Palladium neigt sehr wenig zur Oxydation. Man kann beim Gießen gewöhnlich auf die Bedeckung mit entwässertem Borax verzichten. Lunker und Poren können auch bei zu grobkörniger Einbettungsmasse durch Abbröckeln von kleinsten Teilchen auftreten.

Wenn wir in unserer Praxis alle die oben genannten Faktoren berücksichtigen, können wir sicher sein, einen tadellosen Guß zu erhalten.

C. Besonderer Teil.

I. Palladium.

Es dürfte allgemein interessieren, etwas über das Palladium selbst zu hören. Palladium wurde 1803 durch Wollaston entdeckt. Debray und St. Claire-Deville beschrieben es genauer und stellten die ersten Versuche damit an. Den Namen hat das Metall von dem Planeten Pallas, der gerade entdeckt worden war. Palladium tritt im periodischen System in der Reihe des Platins auf. Es gehört zu den Platinoiden: Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium. Im Ural und in den Gebirgen Columbiens finden wir neben Platin die oben genannten Platinoide. Im Transvaal, im „Merensky"-Horizont und in Kanada finden wir Stibio-Palladium, Pd_3Sb und Braggit (Pt, Pd, Ni, S). Die ergiebigsten Palladium führenden Erzlager sind die Kanadas. Das Verhältnis von Palladium und Platin ist hier annähernd gleich, die Erze der russischen Erzlager haben mehr Platin als Palladium.

Ueber die Gewinnung des Palladium gibt Schönbeck an: „Zunächst wird das Erz mit Königswasser behandelt, das auch Palladium auflöst. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und das Platin, welches ja gleichzeitig mit in Lösung gegangen ist, durch Chlorammonium als Platinsalmiak ausgefällt. Die in der abfiltrierten Lösung enthaltenen übrigen Platin-Metalle werden durch ein eingetauchtes Kupferblech zur Ausscheidung gebracht. Der enthaltene Metallschwamm wird mit Salpetersäure behandelt. Palladium und Kupfer gehen in Lösung, während die übrigen Platin-Metalle ungelöst bleiben. Um das Palladium schließlich von dem Kupfer zu trennen, glüht man den nach dem Ein-

dampfen der Lösung erhaltenen Rückstand. Das Palladium bleibt als Metall zurück, während das Kupfer sich in Oxyd verwandelt, das durch Salzsäure herausgelöst wird." Palladium hat silberweiße, platinähnliche, stark glänzende Farbe; sein spezifisches Gewicht liegt mit 11,9 wenig über dem des Silbers (10,5). Der Schmelzpunkt beträgt 1553°. Das Palladium und seine Legierungen wird in der zahnärztlichen Prothetik wegen seiner mechanischen Eigenschaften geschätzt. Es läßt sich zu feinsten Palladium-Folien dehnen und zu allerfeinsten Drähten ausziehen. Durch chemische Einflüsse, die im Munde vorkommen, ist es nicht angreifbar, es ist geschmeidig und hat die Fähigkeit Mischkristalle zu bilden. Diese Fähigkeit führt zu den zahlreichen auf den Markt gebrachten Kombinationen. Die Legierungen imponieren uns wegen ihrer Festigkeit, Dehnbarkeit, Härte, Elastizität, Schwer-Schmelzbarkeit, Dünnflüssigkeit und wegen der Farbe, die unauffällig grau-weiß ist und die im Munde nicht so auffällt wie Gold. Ich zitiere einige Daten: Die Festigkeit von reinem Palladium beträgt in weichem Zustand 21 kg/mm² und steigt durch Kaltverformung auf maximal 38 kg/mm². Dabei wurden Dehnungswerte von 55 % im Höchstfalle gemessen. Die durch Kaltverformung hervorgerufene Verfestigung wird durch Rekristallisation wieder aufgehoben. Die günstigste Rekristallisations-Temperatur liegt bei 600 bis 700° C. Palladium neigt etwas zu Warmbrüchigkeit, es kristallisiert kubisch. Palladium wird von heißer Salzsäure angegriffen, in kochender, konzentrierter Schwefelsäure gelöst; kalte Schwefelsäure wird von ihm vertragen. Ein weiteres Eingehen auf die Legierungsbestandteile Gold und Silber erübrigt sich.

Palladium als Bestandteil der weißen Edelmetalllegierungen wirkt beim Guß günstig auf das kristallinische Gefüge ein und macht das Material feinkörniger.

Weiter ist es völlig unempfindlich gegen Speichel und Mundsäure, gegen Oxydation und Verfärbung durch Schwefel bei Temperaturen, wie sie im Munde vorkommen. Zu seiner chemischen Indifferenz kommt noch hinzu, daß die Legierungen des Palladium gießbar, weich, geschmeidig, hart, zäh und elastisch sind. Sogar das in der Praxis viel verwendete Silber ist zu neuem Ansehen gekommen, weil man gefunden hat, daß die unansehnlichen Verfärbungen und die Korrosionen ausblieben, wenn man 20—30 % Palladium zusetzt. Durch D.R.P. ist eine Palladium-Silber-Gold-Legierung der Firma Heraeus „Alba" geschützt worden, die durch die Verwendung geeigneter Zusätze einfach vergütbar ist. Ich wiederhole kurz: vergütbare Legierungen werden durch Glühen bei Temperaturen wenig unterhalb des Schmelzpunktes und darauffolgendes Abschrecken in Wasser oder Spiritus weich. Beim Glühen unterhalb 400°, d. h. „anlassen", vergüten sich die Legierungen, es kann zu beträchtlichen Härte-Steigerungen kommen.

II. „Alba" Legierungen.

Für meine Versuche standen mir folgende „Alba" Legierungen zur Verfügung:

1. K Kronenlegierung mit Schmelzpunkt von 1200°C, mit einfachem Schmelzgerät nicht schmelzbar, Brinellhärte 60 kg/mm², weiches schmiegsames Material, stanzfähig. **Alba K** besteht aus 100 % Edelmetallen und oxydiert beim Glühen nicht. Normale Stärke 0,25 mm, das Blech wird halbhart geliefert, ist glänzend und weiß (kurz vor der Fertigstellung werden die Bleche geglüht und gebeizt, dann passieren sie eine Glanzwalze, wobei sich das Material etwas verfestigt und halbhart wird). Durch Glühen kann der Werkstoff leicht weich und gut verformbar gemacht

werden. Alba K ist nicht vergütbar, deshalb ist es ohne Belang, ob nach dem Glühen langsam oder rasch abgeschreckt wird. Es entspricht ungefähr dem 22karätigen Ringgold.

2. O **Alba O** ist ein Material für orthodontische Zwecke, federnde Klammern, Abstützungen. Schmelzpunkt 1240° C. Brinellhärte in weichem Zustand 165 kg/mm², nach Vergüten bei 400° C nach einer Viertelstunde 240 kg/mm², nach einer halben Stunde 275 kg/mm². Alba O enthält etwa 50 % Platinmetalle, daher höchste Werte an Festigkeit und Elastizität. Beim Glühen achte man genau auf die Einhaltung der Glühtemperatur von etwa 1000° C (gelbrote Glut), mindestens eine halbe Minute glühen. Das Werkstück wird nicht sofort abgelöscht, sondern soll erst 3—4 Sekunden an der Luft abkühlen und kommt dann in 10 %ige Schwefelsäure oder in Wasser, sonst kann Rißbildung eintreten.

3. G **Alba G,** Gußlegierung, Schmelzpunkt 1035° C. Die Legierung kann wie Goldlegierung verarbeitet werden. Brinellhärte weich 130 kg/mm², durch Vergüten bei 400° C, nach einer $^1/_4$ Stunde 205 kg/mm², selbstätige Vergütung durch langsames Abkühlen in der Küvette. Beim Guß empfiehlt es sich, im Abstand von 4—5 mm vom Modell den sogenannten „verlorenen Kopf" anzubringen, d. h. den Gußkanal kugelförmig zu verdicken. Wir schaffen so einen Vorratsbehälter für flüssige Schmelze, die einen eventuell gebildeten Lunker ausfüllen kann. Da Alba ein niedrigeres spezifisches Gewicht als Gold hat, müssen bei größeren Stücken mehrere Gußkanäle angelegt werden. Der Durchmesser des Gußstiftes sei 1,3—1,5 mm. Wegen der höheren Schmelztemperatur forme man die Gußmulde flacher als bei Goldguß. Die Gußmuffel muß bei 850° C vorgewärmt werden,

bis die Kanäle durch und durch glühen. Die Gießtemperatur von Alba G liegt schätzungsweise bei 1040—1100° C, während sie bei 20karätigem Gold 1000—1050° C beträgt. Bei gleichen Bedingungen erstarrt Alba G-Schmelze schneller als Goldschmelze, deshalb muß ein Temperaturabfall in der Muffel zwischen Ausglühen und Gießen vermieden und Alba G möglichst schnell auf Gießtemperatur erhitzt werden. Ich öffnete den Hahn der Schmelzpistole ganz, drosselte die Gaszufuhr an der Gasleitung um ca. $^1/_5$ ab und erhielt dadurch eine spitzere Schmelzflamme. So vermied ich, daß die dickflüssige Schmelze zuviel Gas aufnimmt. Alba G muß vor dem Gießen mit einem Borax-Schleim bestrichen werden. Dann ergibt das Metall beim Niederschmelzen einen klaren Spiegel und Verunreinigungen an der Oberfläche verschwinden. Alba G fließt leicht und muß unverzüglich beim Auftreten des Quecksilberglanzes geschleudert werden. Nach dem Gießen darf das Werkstück nicht sofort abgeschreckt werden, sondern man kühle die Muffel etwa 1 Stunde langsam im Vorwärmeofen oder auf einem heißen Stein ab. Dabei vergütet sich und das ist ein großer Vorteil von **Alba G**, das Stück selbsttätig und es tritt eine genügend große Härtesteigerung ein. Richtig ausgeführte Güsse sind porenfrei und passen genau. Für die Farbbeständigkeit ist die nun folgende Ausarbeitung des Werkstückes von größter Wichtigkeit. Alba wird in heißer 10 %iger Schwefelsäure abgebeizt; bleibt eine stärkere bläuliche Färbung (Palladiumoxydul-Oxyd), so muß man bei ca. 900° C nachglühen, wobei das Palladiumoxydul-Oxyd wieder zerfällt. Auch hier wird das Gußstück unter einem Tongefäß langsam zum Erkalten gebracht. Bei einem neuerlichen Absäuern in heißer 10 %iger Schwefelsäure lösen sich jetzt eventuell neu gebildete Oxyd-Schichten vollkommen.

Es genügt ein Beizen von 1—2 Minuten. Falsch wäre es, eventuelle bläuliche Verfärbung mit Bimstein oder Schmirgel abzuschleifen. Mangelhaft ausgearbeitete Stücke verfärben sich nach einiger Zeit im Munde. Eine glatte Politur erhalten wir, wenn wir warme Sodalösung und Schlemmkreide auf die rotierende Borstenbürste spritzen und dann mit grüner Polierpaste nach Dr. Gerlach mit einem Wollrad nachpolieren. Die letzte Politur erfolgt durch ein weiteres sauberes Wollrad. So behandelte Stücke sind, sofern der Guß ohne Lunkerbildung erfolgte, anderen Metallen gegenüber auch elektrolytisch indifferent. Sie verfärben sich nicht und korrodieren nicht, selbst wenn Amalgam, Stahl, Gold und andere Metalle gleichzeitig im Munde vorhanden sind. Elektrolytische Untersuchungen sind bei mehr als 100 % iger Ueberspannung vorgenommen worden. Dabei zeigte sich, daß Alba-Legierungen gegenüber den gebräuchlichen Goldlegierungen keinen größeren Abbau aufweisen. Dieses ist auf den höheren Prozentsatz an Edelmetallen zurückzuführen. Korrosionsversuche mit

1. 1 % iger Milchsäure
2. 1 % iger Milchsäure mit 0,25 % Kochsalz
3. Schwefelammonium
4. künstlichem Speichel

wurden während 40 Tagen bei 37 ° C vorgenommen. Sie zeigten keinerlei Korrosionserscheinungen. Proben, die während einer Dauer von 24 Stunden in Käse und solche, die in Schokolade eingebettet waren, verhielten sich ebenso.

Alba G kann unbedenklich auch an Gold angegossen werden, nur soll dann die Muffel bei 600 bis 700 ° C vorgewärmt werden (kirschrotes Aufglühen der Kanäle). Man vermeidet dadurch das Schmoren der eingebetteten Goldlegierung. Die Anguß-Stelle

wird nach dem Ausbetten und Absäuern mit Borax bestrichen und mit einem Stufenlot gelötet, das dem **Gold** entspricht.

4. Lot Alba-Lot, Schmelzpunkt 920° C, Brinellhärte 135 kg/mm² bei 750° geglüht, Stufenlot, korrosions- und anlaufbeständig. Mehrere Nachlötungen möglich.

Will man bei einer größeren Brückenarbeit das weiche anpolierbare Gold (Inlays oder Halbkronen) als Brückenpfeiler und für das übrige Stück Alba G verwenden, so muß man, wie oben erwähnt, angießen und löten. Bei exakter Arbeit hat noch kein Patient über Metallgeschmack geklagt. Ebenso ist keine Korrosion aufgetreten, ein Beweis, daß elektrolytische Vorgänge und Verfärbungen, ähnlich wie bei Gold, abhängig sind von lunkerigem Guß, schlechter Ausarbeitung und ungenügender Politur.

III. Beschreibung der Versuche.

Meine metallographischen Untersuchungen erstrecken sich auf den Guß des zu untersuchenden Metalles, auf die Herrichtung der zu untersuchenden Flächen, auf die Entwicklung der Struktur und auf das Studium unter dem Mikroskop sowie der photographischen Aufnahmen.

Den Guß nahm ich für jedes Gußstück in drei Ausführungen vor um Unwahrscheinlichkeiten zu vermeiden. Djie Siong Han hat in seinen Untersuchungen darauf hingewiesen, daß Metallmuffeln bei Erwärmung eine Ausdehnung der Einbettmasse in der Richtung nach der Außenwand unmöglich machen. Alba G läßt wegen seiner Härte kein Anpolieren zu, jeder Fehler durch Schwindung muß vermieden werden. Ich kleidete zwei Muffeln mit Filtrierpapier

aus, für jeden dritten Guß benützte ich eine Muffel aus Pergamentpapier. Als Einbettmasse benutzte ich Duroterm wegen seines größeren Anteiles an Christobalit. Wert legte ich auf richtige Dicke der Gußstifte. Die verlorenen Köpfe machte ich stärker als beim üblichen Goldguß, die Gußmulden schuf ich flach. Je zwei Gußformen wurden langsam, eine dritte etwas schneller getrocknet. Die Gußmuffeln wurden bis 850° C (Kanäle hellrot, durch und durch glühend) vorgewärmt, das Metall mit Boraxschleim bestrichen, dann sofort niedergeschmolzen und mit der Horizontalschleuder geschleudert. Anfallende Gußkegel wurden umgeschmolzen. Bei dem wiederholten Umschmelzen habe ich das Gußmaterial besonders sorgfältig mit Boraxschleim zugedeckt und während des Erhitzens Borax nachgestreut, um zu verhindern, daß Oxydule oder Oxyde in Lösung gingen. Je zwei Muffeln wurden langsam abgekühlt, die dritte schnell abgeschreckt, dafür aber vergütet. Die fertigen Gußstücke behandelte ich genau so wie es Langlotz angegeben hat. Die tadellos polierten Schliffstücke wurden mit Alkohol entfettet und hierauf mit KCN und H_2O_2 geätzt, dann mit reichlich destilliertem Wasser gewaschen, auf einen geeigneten Objektträger festgewachst, unter einem Paralellometer in ebene Stellung gebracht und so unter das Metallmikroskop gebracht.

Ich verwendete ein gewöhnliches Mikroskop und setzte zwischen Objektiv und Okular einen Vertikal-Illuminator (von Busch) ein. Bei dem Vertikal-Illuminator tritt der Lichtstrahl seitlich in ein Prisma, an dessen Hypothenuse er auf den Schliff abgelenkt wird. Der Schliff reflektiert Strahlen durch das Objektiv zurück in das Mikroskop. Die Strahlen gehen an dem Prisma vorbei in das Okular, das Prisma nimmt nur die Hälfte des Mikroskoptubus ein.

Für die photographischen Aufnahmen benutzte ich die „Mica“ von Leitz, die mit dem Okular des Mikroskops als Objektiv auf das Mikroskop aufgesetzt wird. Ein zwischengeschaltetes Prisma macht es möglich durch ein besonderes Okular die Aufnahme zu kontrollieren. Ich habe dieses Prisma stets ausgeschwenkt, um alle Lichtstrahlen auf die Platte gelangen zu lassen. Die Belichtungszeit schwankte zwischen $1^1/_2$ und 3 Minuten.

Die einzelnen Kristalle haben chemisch alle die gleiche Zusammensetzung, erscheinen uns aber verschieden hell und dunkel, weil die einzelnen Metallflächen verschieden orientiert sind. Beim Schliff, der aus vielen kleinen in verschiedenen Winkeln zueinander geneigten Ebenen besteht, erscheinen uns die Flächen hell, deren Strahlen in das Okular zurückgeworfen werden und die Flächen dunkel, deren Strahlen infolge der Neigung der Kristallflächen nach außen hin abgelenkt werden.

Untersucht wurden folgende Alba Legierungen:

I. 3 Alba K
II. 3 Alba G
III. 1. Alba K + Lot
2. Alba G + Lot

Ich habe, wie schon erwähnt, Muffel und Gußgut teilweise abwegig erhitzt und verschieden schnell abgekühlt um zu sehen, wie weit die einzelnen Legierungen auf Fehler reagieren, was für den Praktiker besonders wichtig ist.

Uebereinstimmend haben in der mir zur Verfügung stehenden Literatur die Praktiker über ihre guten Erfolge mit den „weißen Edelmetall-Legierungen“ darunter auch mit „Alba“ berichtet. Die mikroskopische

Betrachtung des kristallinischen Aufbaus einer Legierung und ihre Zusammensetzung und die Auswertung der sich bietenden mikroskopischen Bilder und der Vergleich mit vorliegenden ähnlichen metallographischen Schliffen von in der zahnärztlichen Praxis verwendeten Metallen gestatten es, ein Urteil über die Verwendbarkeit des untersuchten Metalles für zahnärztliche Metallarbeiten zu fällen, ohne daß dem Untersucher eigene Erfahrungen aus der Praxis zum Vergleich vorliegen.

ad I: Die Abbildung 1 zeigt ein Aetzbild von Alba K (Kronenlegierung) im Anlieferungszustand, d. h. das Metall befindet sich in dem Zustand, in dem es von der Scheideanstalt dem Verbraucher geliefert wird. Das Kronenblech ist nach dem Walzen weich geglüht. Wir erkennen in die Länge gezogene Kristalle, die gereckt erscheinen, eine Folge der mechanischen Beanspruchung durch das Walzen.

Die Abbildung 2 zeigt dasselbe Stück nachdem es $^1/_2$ Stunde bei 850° C geglüht worden ist. Das Bild zeigt ein Gefüge aus homogenen Mischkristallen mit Zwillingsbildung. Diese Zwillingslamellen zeigen sich durch Streifen im Kristall, das Gefüge ist homogen und zeigt in den Korngrenzen keinerlei andere Bestandteile.

ad II: Bild 3 zeigt Alba G (Gußlegierung nach dem Guß) mit deutlicher Bildung von dendritischen Schichtkristallen. Das Gefüge ist inhomogen. Dem Aussehen nach spricht man auch von Wachstumskristallen oder Tannenbaumstruktur; eben diese Struktur beweist, daß Teile der Legierung nacheinander erstarrt sind und keine vollständige Lösung stattgefunden hat.

Wenn wir diese Gußstücke eine halbe Stunde bei 850 ° C glühen, dann erhalten wir Abbildung 4. Die Photographie zeigt uns ein Gefüge mit fast homogenen Mischkristallen, in den Korngrenzen zeigen sich kleinere Mengen eines zweiten Bestandteiles.

ad III: Das Löten von Alba K und Alba G kann mühelos mit dem Alba-Lot und mit ein wenig Vorsicht mit jedem anderen Goldlot vorgenommen werden. Legierungen stellen der Diffusion des Lotes einen gewissen Widerstand entgegen. Eine homogene Lotnaht zu erhalten ist schwer. Jeder Ueberschuß an Lot ist zu vermeiden oder hinterher abzuschmirgeln. Die mikroskopische Betrachtung einer Lotnaht von Alba K mit Alba-Lot, das ich in kleinster Menge verwendete, zeigte eine oberflächliche Diffusion, die vielleicht durch ein nachträgliches Ausglühen von einer halben Stunde Dauer noch verbessert würde. Aus der Betrachtung konnte geschlossen werden, daß Alba K eine gewisse Aufnahmefähigkeit für die Bestandteile des Alba Lotes besitzt und mit ihm ein Mischkristallgefüge aufbaut. Die gleichen Erscheinungen zeigten sich bei einem Lötversuch mit Alba G.

D. Zusammenfassung.

Zusammenfassend kann ich als Ergebnis meiner Untersuchungen sagen: Die von der Firma Heraeus herausgebrachten „Alba-Metalle“ sind für zahnärztliche Zwecke durchaus brauchbar. In ihren chemischen und mechanischen Eigenschaften sind diese Legierungen ein vollwertiger Ersatz für unsere Goldlegierungen. Es sind keine Ersatzlegierungen sondern Edelmetallegierungen. Beanstandungen, die sich beim Verarbeiten in der Praxis ergeben haben, können, was Farb- und Korrosions-Beständigkeit anbelangt, durch sachgemäße Behandlung vermieden werden. Dem Praktiker wird empfohlen, jedes Gußstück nachzuglühen um das Gußstück nicht in einem Zwischenstadium wie es Wachstumskristalle oder Tannenbaumstruktur darstellt, zu lassen, sondern zu homogenisieren, weil homogene Mischkristalle selbst bei ungünstigen Mundverhältnissen und ungenügender Mundpflege sich nicht verfärben. Mangelhafte Lötung führt ebenfalls zur Verfärbung. Sauberes Löten und gute Politur und nachträgliches Glühen jedes Werkstückes vermeiden jede Verfärbung im Munde. Die metallographischen Untersuchungen über die vergütbare Palladium-Silber-Gold-Legierung „Alba“ läßt erkennen, daß „Alba“ bei genauer Einhaltung der Verarbeitungsvorschriften wegen der homogenen Mischkristallbildung als Werkstoff für die zahnärztliche Praxis unbedingt geeignet ist. Von Wichtigkeit ist auch die Tatsache, daß der Werkstoff Gold nur in geringem Maße enthält und daß die sonstigen Legierungsmetalle ohne besonderen Devisenaufwand beschafft werden können.

Abb. 1

Alba K, Blech, gewalzt, Aetzung $KCN - H_2O_2$, Streckstruktur

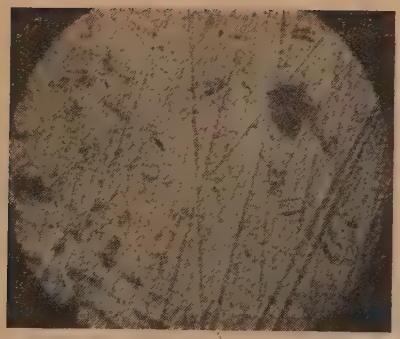


Abb. 2

Alba K, Blech, geglüht, Aetzung $KCN - H_2O_2$, homogene Mischkristalle mit Zwillingsbildung

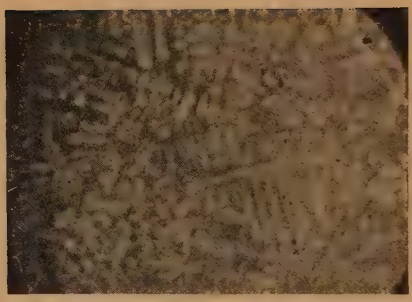


Abb. 3

Alba G, Gußlegierung nach dem Guß,
Aetzung KCN—H_2O_2, dentritische Schichtkristalle,
inhomogen

Abb. 4

Alba G, Guß geglüht, Aetzung KCN — H_2O_2,
nahezu homogene Mischkristalle

Zum Schluß der Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Univ.-Professor Dr. med. Chr. Greve, meinen Dank für die freundliche Unterstützung bei der Arbeit auszusprechen.

Ebenso fühle ich mich Herrn Univ.-Prof. Dr. Lange, Vorstand der phys. chem. Abteilung für angewandte Chemie, für den mir zuvorkommenderweise zur Verfügung gestellten Arbeitsplatz, sowie Hrn. Dr. Nagel, 1. Assistent am gleichen Institut, welcher mir beim technischen Teil der Untersuchungen beistand, zu Dank verpflichtet.

E. Schrifttum.

(1) Albers: Die Eigenschaften der Silber-Palladium-Legierung „Palliag" auf Grund metallographischer Untersuchungen. Diss. Erlangen 1934.

(2) Bock, J.: Aluminium-Bronze als Goldersatz, Zeitschrift für zahnärztliche Metallkunde u. Metallurgie, 1925, H. 2 u. 3.

(3) Choulant, H.: Neue Erfahrungen über die Legierungen auf der Basis Gold-Palladium-Silber, D. Z. W. 47, 1934.

(4) Degussa: 1. Merkblatt über Verfärbungen,
2. Degussa Briefe.

(5) Dessau, B.: Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Legierungen. Leipzig 1930.

(6) Dreyer: Die weiße Edelmetallegierung Alba, D. Z. W. 36, 1936.

(7) Eggert, J: Lehrb. der physikalischen Chemie, Leipzig 1926.

(8) Falk: Wesen und Ziel der wissenschaftlichen zahnärztlichen Werkstoffkunde. D.Z.W. 5, 1936.

— Ersatzstoffe für Goldlegierungen, D.Z.W. 43, 1934.

(9) Fenchel, Ad.: Metallkunde für Zahnärzte, Hamburg 1911.

(10) Han, Djie Siong: Experimentelle Untersuchungen zur weiteren Klärung des Gußproblems. M. f. Zahnheilkunde 1930, Seite 529 ff.

(11) Heraeus, W. C.: Eigene Korrespondenz.

— Alba-Kundendienst Heft 2, 4 und 5.

(12) Kuzzer, H. J.: Pedagan, eine Edelmetallegierung für die Kronen- und Brückentechnik an Stelle von Gold. Z. R. 20, 1936.

(13) Langlotz, H.: Ueber die Eigenschaften einiger Dental-Gold-Legierungen auf Grund metallographischer Untersuchungen. Diss. Erlangen 1931.

(14) Lwowsky, M.: Metallographische Untersuchungen von Kupfer-Antimon-Nickellegierungen inbezug auf die Verwendbarkeit in der praktischen Zahnheilkunde. Dissert. Erlangen 1933.

(15) Novack, L. und Leuser, J.: Mechanische Eigenschaften von vergütbaren Goldlegierungen und ihre Anwendung in der zahnärztlichen Prothetik. Vierteljahresschrift der Zahnheilkunde 1930.

(16) Schönbeck, F.: Materialkunde der zahnärztlichen Technik, Berlin 1922 (Meußer).

(17) Spanner, J.: Palladium-Silberlegierungen für Zahnersatz, Heft 7, 1935, „Metallwirtschaft".

(18) Sterner-Rainer, L.: Edelmetallegierungen u. Amalgame in der Zahnheilkunde, Berlin 1930.

(19) Tammann, G.: Ueber die Aenderung der Eigenschaften der Metalle durch ihre Bearbeitung. Zeitschrift für phys. Chemie, 1912.

— Lehrbuch der Metallographie I.

— Lehrbuch der Metallographie III.

— Ueber die chemischen Eigenschaften der Legierungen, Zeitschrift für angewandte Chemie, 33. Jahrgang.

(20) Wannenmacher, E.: Ueber die Verwendungsmöglichkeit einiger Metalle und Legierungen zur Herstellung von Zahnersatz mit besonderer Berücksichtigung ihrer Korrosion. Zeitschrift für zahnärztliche Materialkunde und Metallurgie, 1925, Heft 2 und 3.

Lebenslauf.

Ich wurde am 9. Februar 1906 zu Oppeln O/S, als Sohn des Kaufmanns Wilhelm Haase geboren. Von 1918 bis 1926 besuchte ich das humanistische Gymnasium, von 1926 bis 1928 studierte ich Jus und habe dann aus finanziellen Gründen mein Studium bis 1933 unterbrochen (ich bin Voll- u. Kriegswaise). In diesen Jahren verdiente ich mir durch Werkarbeit so viel, daß ich mich anschließend dem Studium der Zahnheilkunde widmen konnte. Im Februar 1935 bestand ich das Physikum mit der Note „gut“ und am 22. September 1936 vor dem Prüfungsausschuß in Erlangen das zahnärztliche Staatsexamen mit der Note „sehr gut“.

Heinz Hellmuth Haase